(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-220547 (P2002-220547A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(E1) I + C1 7	#80 pr (#71 pd		10/da de )
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	酸別記号	FI	テーマコード( <del>参考</del> )
C 0 9 C 1/02		C 0 9 C 1/02	4 G 0 7 6
CO1F 11/18		C01F 11/18	J 4H017
C08K 9/04		C08K 9/04	4J002
CO8L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 3 7
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	4 J 0 3 8
	審査請求	未請求 請求項の数9 OL	(全 14 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顏2001-19790(P2001-19790)	(71)出願人 390008442	
		丸尾カルシウム	株式会社
(22)出願日	平成13年1月29日(2001.1.29)	兵庫県明石市魚	住町西岡1455番地
		(72)発明者 林 祐輔	
		兵庫県明石市魚	住町西岡1455番地 丸尾力
		ルシウム株式会	
		(72)発明者 福本 勝憲	, , , , ,
			住町西岡1455番地 丸尾力
		ルシウム株式会	
		(74)代理人 100076820	TITE 3
		弁理士 伊丹	It has her
		开程工 伊万	<b>唯</b> 久
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 表面処理連鎖状炭酸カルシウム及びこれを配合してなる樹脂組成物

# (57)【要約】

(修正有)

【課題】 シーラントや接着剤組成物に耐スリップ性、 目地追従性を与え、また塗料やインキ組成物に高強度の 塗膜を実現する炭酸カルシウムを提供する。

【解決手段】 式 a ~ e を満足する連鎖状炭酸カルシウムを、脂肪酸、樹脂酸、界面活性剤等の有機系表面処理剤で表面処理してなる表面処理連鎖状炭酸カルシウム。

- a) 0. 0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 5. 000 ( $\mu$ m)
- b) 0. 0005 $\leq$ DS2 $\leq$ 2. 5000 ( $\mu$  m)
- c)  $2 \le DS1/DS2 \le 80$
- d)  $2.0 \le SW \le 1.50$  (1. /g)
- e) 0.  $0.5 \le A.S \le 7$ , 5.0 (m g/I.)

[DS1: 粒子長径の平均一次粒子径。

DS2:粒子短径の平均一次粒子径。

SW:BET比表面積。

AS: 次式による単位比表面積当たりの有機系表面処理 剤量。 (200℃~500℃の炭酸カルシウム1g当た りの熱減量mg/g)/SW]

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(a)~(e)を満足する連鎖

- (a) 0.0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 5.0000 ( $\mu$ m)
- (b) 0.0005 $\leq$ DS2 $\leq$ 2.5000 ( $\mu$  m)
- (c)  $2 \le DS1/DS2 \le 80$
- (d)  $2.0 \le SW \le 1.5.0$  (r. /g)
- (e)  $0.05 \le AS \le 7.50 \pmod{mg/n}$

但し、

DS1: 走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた連鎖 状炭酸カルシウム粒子の長径の平均一次粒子径 (μm)

DS2:上記顕微鏡により調べた連鎖状炭酸カルシウム 粒子の短径の平均一次粒子径 (μm)。

SW:窒素吸着法によるBET比表面積 (n. /g)

AS: 次式により算出される単位比表面積当たりの有機 系表面処理剤量

(200℃~500℃の炭酸カルシウム1g当たりの熱 減量mg/g)/SW(g/n.)

【請求項2】 連鎖状炭酸カルシウムが下記の式(A) ~(C) を満足する請求項1記載の表面処理連鎖状炭酸カルシウム。

- (A)  $0.05 \le DP2 \le 20.0$
- (B) 1.  $0 \le DP1/DP3 \le 10.0$
- (C) (DP1-DP3) /DP2≦3.0 但し、

DP1: 島津式粒度分布計SA-SP3により測定した 粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累 計25%の平均二次粒子径 (μm)

DP2:上記測定器を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計50%の平均 二次粒子径 (μm)

DP3:上記測定器を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計75%の平均 二次粒子径 (μm)

【請求項3】 有機系表面処理剤が飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、樹脂酸、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載の表面処理連鎖状炭酸カルシウム。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項に記載の表面処理連鎖状炭酸カルシウムを樹脂に配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項5】 樹脂が成形用樹脂である請求項4記載の 樹脂組成物。

【請求項6】 樹脂が塗料用樹脂である請求項4記載の 樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂がインキ用樹脂である請求項4記載の樹脂組成物。

【請求項8】 樹脂がシーラント用樹脂である請求項4 記載の樹脂組成物。

【請求項9】 樹脂が接着剤用樹脂である請求項4記載

状炭酸カルシウムを有機系表面処理剤で表面処理してなることを特徴とする表面処理連鎖状炭酸カルシウム。

の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウム及び該炭酸カルシウムを配合してなる樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、例えば、シーラント、接着剤に代表される硬化型樹脂に配合した場合には、粘性・チキソ性を付与することはもちろんのこと極めて優れた樹脂組成物を与え、例えば、塗料及びインキに配合した場合には、高光沢及び高チキソ性、防タレ性を有するだけでなく高強度の塗膜を実現する樹脂組成物を与える、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウム及びこれを配合してなることを特徴とする樹脂組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】炭酸カルシウムは、プラスチック、塗 料、インキ、シーラント、接着剤、紙、ゴム等の填料あ るいは顔料として広く使用されている。例えば、シーラ ントにおいては、建設、自動車、床材等の分野で防水、 シール等の目的で広く使用されているが、垂直部分に施 工することも多く、当然のこととして施工から硬化する までの間垂れないことが必要であり、高いチキソ性と耐 スリップ性を備える必要がある。また、近年、個人住宅 においてサイディングボードの需要が急増している。サ イディングボードは乾湿くり返し及び部材のムーブメン トを考慮し、低モジュラスのシーラントが使用される が、サイディングボードは温度や湿度の影響で伸縮する ため、シーラントは目地に対する追従性が必要となる。 これらの特徴を付与するため従来からコロイドシリカが 使用されているが、硬化後のモジュラスが高く被着物へ の追従性が悪い、微量で高いチキソ性がでるため微妙な 粘性調整が困難である、等の問題点を有している。ま た、目地追従性を向上させるためウィスカー状炭酸カル シウムを配合すると、該炭酸カルシウムの大きさからシ ーラントの強度低下が引き起こされるという問題点もあ

【0003】また、塗料、インクにおいては、古くから 炭酸カルシウムが使用されている。塗料においては、近年、10年保証等の保証期間が設けられるようになり、より耐久性に優れた塗料が要望されている。インキにおいても、従来から炭酸カルシウムとインキビヒクルとの 屈折率の相違からインキの透明性が低下する問題がある

ため、炭酸カルシウムの配合量を減量し且つ、インキ特性を維持する必要がある。

【0004】さらに、プラスチックにおいては、射出成型機のウエルドラインの強度低下を防ぐため、ウォラストナイトや針状炭酸カルシウムが使用されるが、どちらも数十ミクロン~200ミクロンと比較的粒子径が大きいため、衝撃強度の低下を引き起こすという問題点も孕んでいる。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実状に鑑み、例えばシーラント、接着剤に代表される硬化型樹脂に使用した場合には、粘性・チキソ性付与効果はもちろんであるが、特に優れた耐スリップ性、及び目地追従性を有する樹脂組成物を与え、また、例えば塗料、インキに使用した場合においては、高光沢、優れた防タレ性、高い塗膜強度を有する樹脂組成物を与え、また、例えばプラスチックに使用した場合においては、ウエルド

ライン面の強度低下を防止し、また、優れた衝撃強度を 有する樹脂組成物を与え得る、有機系表面処理剤を表面 処理してなる連鎖状炭酸カルシウム及びこれを配合して なる樹脂組成物を提供するものである。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決せんとして鋭意検討を重ねた結果、有機系表面処理剤で表面処理された、特定の粒度特性、形状を有する連鎖状炭酸カルシウムが被着体との接着力を向上させ、また形成される塗膜自体の強度を上げることによって、これらの問題点が解決できることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の第1は、下記の式 (a)~(e)を満足する連鎖状炭酸カルシウムを有機 系表面処理剤で表面処理してなることを特徴とする表面 処理連鎖状炭酸カルシウムを内容とする。

- (a) 0.0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 5.0000 ( $\mu$  m)
- (b) 0.0005 $\leq$ DS2 $\leq$ 2.5000 ( $\mu$ m)
- (c)  $2 \le DS1/DS2 \le 80$
- (d)  $2.0 \le SW \le 1.5.0$  (r. /g)
- (e) 0.05 $\leq$ AS $\leq$ 7.50 (mg/I,)

但し、

DS1:走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた連鎖 状炭酸カルシウム粒子の長径の平均一次粒子径 ( $\mu$ m) DS2:上記顕微鏡により調べた連鎖状炭酸カルシウム 粒子の短径の平均一次粒子径 ( $\mu$ m)。

SW: 窒素吸着法によるBET比表面積 (r. /g) AS: 次式により算出される単位比表面積当たりの有機 系表面処理剤量

(200℃~500℃の炭酸カルシウム1g当たりの熱 減量mg/g)/SW(g/1.)

【0008】本発明の第2は、上記表面処理連鎖状炭酸カルシウムを樹脂に配合してなることを特徴とする樹脂組成物を内容とする。

【0009】本発明で用いられる有機系表面処理剤は、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラギン酸に代表される飽和脂肪酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リシノール酸に代表される不飽和脂肪酸、ナフテン酸に代表される肝環族カルボン酸、アビエチン酸、ピマル酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸に代表される樹脂酸及びこれらの不均化ロジン、水添ロジン、2量体ロジン、3量体ロジン、変性ロジン、重合ロジン、アルキルベンゼスルホン酸に代表されるスルホン酸類およびそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、さらには次に例示されるアニオン性、カチオン性、ノニオン性の界面活性剤を単独であるいは2種類以上組み合わせて使用することも可能である。

【0010】アニオン性の界面活性剤としては、ポリオ

キシエチレンアルキルエーテル硫酸等で例示されるアル キルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテ ル燐酸等で例示されるアルキルエーテル燐酸、ポリオキ シエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸等で例示され るアルキルアリールエーテル硫酸、ポリオキシエチレン アルキルフェニルエーテル燐酸等で例示されるアルキル アリールエーテル燐酸、ポリオキシアルキル硫酸エステ ル等で例示されるアルキル硫酸エステル、ポリオキシア ルキル燐酸エステル等で例示されるアルキル燐酸エステ ル、ポリオキシアルキルフェニル硫酸エステル等で例示 されるアルキルアリール硫酸エステル、ポリオキシアル キルフェニル燐酸エステル等で例示されるアルキルアリ ール燐酸エステル、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エ ステル等で例示されるアルキルアミド硫酸エステル、ポ リオキシエチレンアルキルスルホン酸等で例示されるア ルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アル キルナフタレンスルホン酸、スルホコハク酸、ジアルキ ルスルホコハク酸エステル等で例示されるスルホコハク 酸エステル、 $\alpha$  - オレフインスルホン酸、N - アシルス ルホン酸及びそれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属 塩、アミン塩、アンモニウム塩等のアニオン性界面活性 剤、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和モノカルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和ジカル ボン酸、メタアクリル酸アルキルエステル、アルコキシ 基を有する (メタ) アクリルエーテル、シクロヘキシル 基を有する (メタ) アクリレート、α、βモノエチレン 性不飽和ヒドロキシエステル、ポリアルキレングリコー ルモノ (メタ) アクリレート、ビニルエステル、ビニル 系芳香族、不飽和ニトリル、不飽和ジカルボン酸エステ

ル、ビニルエーテル、共役ジエン、鎖状オレフイン、環 状オレフイン、スルホ基含有単量体等からなる共重合物 等で例示されるアニオン性高分子分散剤及びそれらのア ルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等による 部分もしくは完全中和された塩等があげられる。

【0011】また、カチオン性の界面活性剤としては、 ステアリルアミンアセテート、ステアリルアミン塩酸塩 などの脂肪族アミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウ ムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロ ライドなどの脂肪族4級アンモニウム塩、アルキルベン ジルジメチルアンモニウムクロライドなどの芳香族4級 アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム物等のカチオ ン性界面活性剤、アミノ基(第1アミン基)、イミノ基 (第2アミン基)、第3アミン基、第4アンモニウム 基、ヒドラジノ基等の極性基を有するカチオン性高分子 系分散剤、それらの極性基を有する単量体と共重合可能 な単量体、例えば $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和モノカルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和ジカルボン酸、メタアクリル酸アルキルエステ ル、アルコキシ基を有する (メタ) アクリルエーテル、 シクロヘキシル基を有する (メタ) アクリレート、α、 βモノエチレン性不飽和ヒドロキシエステル、ポリアル キレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ビニルエ ステル、ビニル系芳香族、不飽和ニトリル、不飽和ジカ

- ルボン酸エステル、ビニルエーテル、共役ジエン、鎖状オレフイン、環状オレフイン、スルホ基含有単量体等の単量体との共重合物及びそれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム等により部分もしくは完全中和された塩等が例としてあげられる。
- 【0012】さらに、ノニオン性の界面活性剤としては、ポリオキシエチレン及びその誘導体、カルボキシベタイン、スルホベタイン等で例示されるベタイン、アミノカルボン酸、イミダゾリン誘導体が例としてあげられる。
- 【0013】次に、本発明で使用される連鎖状炭酸カルシウムは、特に制限されず種々な方法により製造することが可能である。特に特開平8-249128の石灰乳にカルシウムとの錯体形成剤を添加して炭酸化反応を終了させた後、熟成を行う方法や、特公昭56-40118の石灰乳に硫酸を添加して炭酸化反応させる方法、特開昭60-103025の炭酸化反応の途中で連鎖粒子形成促進剤を添加する方法などが好ましいが、これらに限られず適宜好適な方法を選ぶことができる。
- 【0014】本発明に用いられる連鎖状炭酸カルシウムは、下記の式(a)~(e)を具備することが必要である。
- (a) 0.0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 5.0000 ( $\mu$ m)
- (b) 0.0005 $\leq$ DS2 $\leq$ 2.5000 ( $\mu$  m)
- (c)  $2 \le DS1/DS2 \le 80$
- (d)  $2.0 \le SW \le 1.5.0$  (L. /g)
- (e)  $0.05 \le AS \le 7.50$

(mg/r.)

但し、

DS1: 走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた連鎖 状炭酸カルシウム粒子の長径の平均一次粒子径 (μm) DS2: 上記顕微鏡により調べた連鎖状炭酸カルシウム 粒子の短径の平均一次粒子径 (μm)。

SW:窒素吸着法によるBET比表面積(r./g)

AS: 次式により算出される単位比表面積当たりの有機 系表面処理剤量

(200℃~500℃の炭酸カルシウム1g当たりの熱 減量mg/g)/SW(mg/r.)

【0015】式 (a) は本発明に使用される連鎖状炭酸カルシウムの長径の一次粒子径であり、長径の平均一次粒子径DS1は0.0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 5.0000 ( $\mu$ m) であることが必要で、好ましくは0.0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 3.0000 ( $\mu$ m)、より好ましくは0.0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 1.0000 ( $\mu$ m)、さらに好ましくは0.0010 $\leq$ DS1 $\leq$ 0.5000 ( $\mu$ m)である。長径の平均一次粒子径が5.0000 $\mu$ mを越えると連鎖状がもろくなり、樹脂成分との混練中で折れてしまう可能性が高くなり、一方、0.0010未満では実生産工程上、増粘・ゲル化等ハンドリングが難しくなるだけでなく、添加する硫酸やキレート化剤等の薬品コ

スト、増粘・ゲル化に伴う大幅な希釈等コスト的に極めて不利となる。

【0016】式(b) は本発明に使用される連鎖状炭酸カルシウムの短径の平均一次粒子径であり、短径の平均一次粒子径DS2は0.0005 $\leq$ DS2 $\leq$ 2.5000( $\mu$ m)であることが必要で、好ましくは0.0005 $\leq$ DS2 $\leq$ 1.5000( $\mu$ m)、より好ましくは0.0005 $\leq$ DS2 $\leq$ 1.0000( $\mu$ m)、さらに好ましくは0.005 $\leq$ DS2 $\leq$ 1.0000( $\mu$ m)である。短径の平均一次粒子径が2.5000 $\mu$ mを越えると、その粒子は連鎖状炭酸カルシウムとして挙動せず、一方、0.0005 $\mu$ m未満では実生産工程上、増粘・ゲル化等ハンドリングが難しくなるだけでなく、添加する硫酸やキレート化剤等の薬品コスト、増粘・ゲル化に伴う大幅な希釈等コスト的に極めて不利となる。

【0017】式(c) は本発明に使用される連鎖状炭酸カルシウムの連鎖状計数であり、この数値が大きいほど細長いものとなる。連鎖状計数としては2 $\leq$ DS1/DS2 $\leq$ 80であることが必要で、好ましくは2 $\leq$ DS1/DS2 $\leq$ 30、さらに好ましくは2 $\leq$ DS1/DS2 $\leq$ 10であ

る。連鎖状計数DS1/DS2が80を越えると連鎖状がもろくなり、樹脂成分との混練中で折れてしまう可能性が高くなり、一方、2未満では、その粒子は連鎖状炭酸カルシウムとして挙動しない。

【0018】式(d) は本発明に使用される連鎖状炭酸カルシウムの比表面積であり、比表面積SWは、20 $\le$ SW $\le$ 150 (r. /g) であることが必要で、好ましくは20 $\le$ SW $\le$ 100 (r. /g)、より好ましくは20 $\le$ SW $\le$ 80 (r. /g)、さらに好ましくは20 $\le$ SW $\le$ 80 (r. /g)、さらに好ましくは20 $\le$ SW $\le$ 60 (r. /g)である。比表面積が150m/gを越えると、一次粒子同士の凝集力が強くなり連鎖状炭酸カルシウム同士がさらなる凝集体となって挙動し、また、使用する有機系表面処理剤の量も比表面積に応じて多量に必要となるため経済的にも不利になる場合がある。また20r. /g未満の場合は高い粘性を付与することが困難となる場合がある。

【0019】式(e)は本発明に使用される連鎖状炭酸 カルシウムの単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量 で、単位比表面積当たりの有機系表面処理剤量ASは 0.05≦AS≦7.50 (mg/r.) であることが 必要で、好ましくは0. 10≦AS≦7. 00 (mg/ r. )、より好ましくは0. 25≦AS≦6. 00 (m g/1. )、最も好ましくは0.50≦AS≦5.00 (mg/r.) である。有機系表面処理剤量が7.50 mg/r. を越えると、樹脂組成物と配合した際に有機 系表面処理剤が樹脂成分あるいは可塑剤成分に遊離し、 ブリード現象や表面の肌荒れ現象の原因となり、一方、 0.05mg/r. 未満では該連鎖状炭酸カルシウム表 面を、有機系表面処理剤で十分にコーティングすること ができなくなり、乾燥・粉末化時に2次凝集を形成して しまい、連鎖状炭酸カルシウムとしての効果が発揮でき なくなる。

【0020】連鎖状炭酸カルシウムは、下記の式(A) ~(C)を満足することが好ましい。

- (A)  $0.05 \le DP2 \le 20.0$
- (B) 1.  $0 \le DP1/DP3 \le 10.0$
- (C)  $(DP1-DP3)/DP2 \le 3.0$

但し

DP1: 島津式粒度分布計SA-SP3により測定した 粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累 計25%の平均二次粒子径(μm)

DP2:上記測定器を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計50%の平均二次粒子径(μm)

DP3:上記測定器を用いて測定した粒度分布において、大きな粒子径側から起算した重量累計75%の平均 二次粒子径 (μm)

【0021】式(A)、(B)、(C)は、本発明に使用される連鎖状炭酸カルシウムの二次粒子の挙動を示すものであり、数値的に明確である粒度分布の指標を取り

入れたもので、該連鎖状炭酸カルシウムの表面処理前の 水スラリーを測定したものである。

【0022】式(A)は、本発明に使用される連鎖状炭酸カルシウムの平均二次粒子径であり、好ましくは0.05 $\leq$ DPS $\leq$ 20.00( $\mu$ m)、より好ましくは0.05 $\leq$ DP2 $\leq$ 15.00( $\mu$ m)、さらに好ましくは0.05 $\leq$ DP2 $\leq$ 10.00( $\mu$ m)、最も好ましくは0.05 $\leq$ DP2 $\leq$ 5.00( $\mu$ m)である。平均二次粒子径DP2が20.0 $\mu$ mを越えると樹脂組成物に配合した際に、極めて大きなシェアを掛けても十分に分散させることが困難になり、一方、0.05 $\mu$ m未満では表面活性が極めて高くなり、乾燥・粉末化行程において再凝集してしまい、最終的に樹脂組成物に配合した際には、より大きな3次凝集体として挙動することとなる。

【0023】式(B) は本発明に使用される鎖状炭酸カルシウムの平均二次粒子径の粒度分布のシャープネスに起因するものであり、好ましくは1.0 $\leq$ DP1/DP3 $\leq$ 8.0、さらに好ましくは1.0 $\leq$ DP1/DP3 $\leq$ 6.0、最も好ましくは1.0 $\leq$ DP1/DP3 $\leq$ 5.0である。この値が10.0を越えると連鎖状炭酸カルシウムが破壊された微細粒子および、連鎖状炭酸カルシウムが凝集した2次粒子が多く存在することとなり、連鎖状炭酸カルシウムとしての挙動を示さなくなる。

【0024】式(C)は粒度分布の正規分布の程度を表す指標である。この粒度分布指標は、好ましくは(DP1-DP3)/DP2≦3.0、より好ましくは(DP1-DP3)/DP2≦2.5、さらに好ましくは(DP1-DP3)/DP2≦2.0である。粒度分布指標が3.0を越えると、粗粒子及び微粒子のどちらかに偏った粒度分布になっていることを示すもので、粗粒子側が多いと樹脂組成物に配合した際に、極めて大きなシェアを掛けても十分に分散させることが困難になり、微粒子側が多いと平均連鎖状計数の小さい粒子が多く存在することとなり、連鎖状炭酸カルシウムの効果を十分に得ることが困難になる場合がある。

【0025】上記の如き表面処理連鎖状炭酸カルシウムは、成形用樹脂、塗料用樹脂、インキ用樹脂、シーラント用樹脂、接着剤用樹脂等各種の樹脂に配合され、優れた特性、物性を有する樹脂組成物とされる。成形用樹脂としては、特に制限されるものではないが、例えばABS樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレン又はプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレン又はプロピレン共重合体、エチレン又はプロピレン、ボリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、オリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等に代表される熱可塑性樹

脂や、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等に代表される熱硬化性樹脂を例示することができ、またこれらの樹脂成分を2種類以上組み合わせて使用することも可能である。表面処理連鎖状炭酸カルシウムとこれらの樹脂との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定すればよく、安定剤等の各種添加剤を添加してもよいことは勿論である。

【0026】塗料用樹脂としては特に限定されるもので はないが、アルキド樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹 脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、スチ レン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等に代表される 溶剤系塗料用樹脂、水系塗料においては、アルキド樹 脂、アクリル樹脂、ラッテクス樹脂、酢酸ビニル樹脂、 ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、スチレン 樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等に代表される一般 **塗料用エマルジョン樹脂、アルキド樹脂、アミン樹脂、** スチレン-アリルアルコール樹脂、アミノアルキド樹 脂、ポリブタジエン樹脂等に代表される一般塗料用水溶 性樹脂、エマルジョン樹脂と水溶性樹脂とをブレンドし た塗料用ディスパージョン樹脂、架橋型水可溶性樹脂を 乳化剤としたディスパージョン樹脂、アクリルハイドロ ゾル等を例示することができ、またこれらの樹脂成分を 2種類以上組み合わせて使用することも可能である。表 面処理連鎖状炭酸カルシウムとこれらの樹脂との配合割 合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定すれ ばよく、可塑剤、分散剤等の各種添加剤を添加してもよ いことは勿論である。

【0027】インキ用樹脂としては特に限定されるものではないが、ロジン変成フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ブチラール樹脂、スチレンーマレイン酸樹脂、塩素化ポリプロピレン、アクリル樹脂、クマロン・インデン樹脂、石油樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシセルロース、エチルセドロキシセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、環化ゴム、塩化ゴム等を例示することができ、またこれらの樹脂成分を2種類以上組み合わせて使用することも可能である。表面処理剤連鎖状炭酸カルシウムとこれらの樹脂との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定すればよく、安定剤、ドライヤ等の各種添加剤を添加してもよいことは勿論である。

【0028】シーラント用樹脂としては特に限定されるものではないが、ポリウレタン樹脂、ポリサルファイド樹脂、シリコーン樹脂、変成シリコーン樹脂、ポリイソブチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、変性アクリル樹脂、変性ウレタン樹脂等を例示することができ、またこれらの樹脂成分を2種類以上組み合わせて使用することも可能である。表面処理連鎖状炭酸カルシウ

ムとこれらの樹脂との配合割合は特に限定されず、所望 の物性に応じて適宜決定すればよく、着色剤、安定剤等 の各種添加剤を添加してもよいことは勿論である。

【0029】接着剤用樹脂としては特に限定されるものではないが、ユリア樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリサルファイド樹脂、変性シリコーン樹脂、ポリイソブチレン樹脂、変性アクリル樹脂、変性ウレタン樹脂等を例示することができ、またこれらの樹脂成分を2種類以上組み合わせて使用することも可能である。表面処理連鎖状炭酸カルシウムとこれらの樹脂との配合割合は特に限定されず、所望の物性に応じて適宜決定すればよく、安定剤、可塑剤等の各種添加剤を添加してもよいことは勿論である。

【0030】上記のように、表面処理連鎖状炭酸カルシウムの充填量は特に制限されるものではなく、樹脂の種類や用途によって大きく異なるが、例えば変成シリコーンの場合は樹脂100重量部に対して好ましくは1~200重量部、より好ましくは5~150重量部、さらに好ましくは10~100重量部程度である。

【0031】本発明の樹脂組成物には、上記表面処理連鎖状炭酸カルシウム以外に、粘性、その他の物性を調整するために、コロイド炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、コロイド状シリカ、タルク、カオリン、ゼオライト、樹脂バルーン、ガラスバルーン等の充填剤、及び、例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の可塑剤、トルエン、キシレン等の石油系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、セロソルブアセテート等のエーテルエステル等に例示される溶剤、或いはシリコーンオイル、脂肪酸エステル変成シリコーンオイル等の添加、その他必要に応じて種々の添加剤、着色剤等を1種又は2種以上組み合わせて添加することが可能である。

【0032】本発明の樹脂組成物は、例えばシーラント、接着剤に代表される硬化型樹脂組成物の場合には、優れた粘性・チキソ性及び耐スリップ性、並びに目地追従性を有する。また、例えば塗料、インキ用樹脂組成物の場合は、優れた防タレ性、高光沢、高い透明性、高い途膜強度を有する。更に、例えば成形用樹脂組成物の場合は、ウエルドライン面の強度低下が防止され、優れた強度を有する。

#### [0033]

【実施例】以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらに何ら制限されるものではない。尚、以下の記載において、特に断らない限り、%は重量%、部は重量部を意味する。

【0034】先ず、本発明の実施例および比較例に使用する炭酸カルシウムの合成例を以下に示す。

【0035】合成例1

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に3%濃度の希硫酸を、水酸化カルシウムに対し13%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1500L/hrの15%CC ガスを導入し、炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度50~55℃で1日間撹拌熟成を行うことにより、BET比表面積28.4 r. /gの連鎖状炭酸カルシウムを合成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを一成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウム固形分に対して9%添加し、強撹拌することにより該表面処理剤を連鎖状炭酸カルシウム表面に十分に吸着せしめた後、脱水、乾燥、粉末化し、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

## 【0036】合成例2

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のクエン酸水溶液を、水酸化カルシウムに対し0.8%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1500L/hrの15%CC ガスを導入し、炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度50~55℃で2日間撹拌熟成を行うことにより、BET比表面積46.8 1. /gの連鎖状炭酸カルシウムを合成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを合成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウム表面に十分に吸着せしめた後、脱水、乾燥、粉末化し、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

#### 【0037】合成例3

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のクエン酸水溶液を、水酸化カルシウムに対し1.0%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1500L/hrの15%CC」ガスを導入し、炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度50~55℃で6日間撹拌熟成を行うことにより、BET比表面積30.51. /gの連鎖状炭酸カルシウムを合成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを合成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウム最面に十分に吸着せしめた後、脱水、乾燥、粉末化し、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

#### 【0038】合成例4

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に、水酸化カルシウム1kg当たり1500L/hrの15%CC<sub>-</sub>ガスを導入し、炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度50~55℃で1日間撹拌熟成を行うことにより、BET比表面積20.51./

gの炭酸カルシウムを合成した。さらに、この炭酸カルシウムスラリーに、10%に熱溶解させたステアリン酸ナトリウムを炭酸カルシウム固形分に対して5%添加し、強撹拌することにより該表面処理剤を炭酸カルシウム表面に十分に吸着せしめた後、脱水、乾燥、粉末化し、有機系表面処理剤を表面処理してなる炭酸カルシウムを合成した。

#### 【0039】合成例5

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のクエン酸水溶液を、水酸化カルシウムに対し0.1%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1500L/hrの15%CC ガスを導入し、炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度50~55℃で6日間撹拌熟成を行うことにより、BET比表面積15.3r. /gの連鎖状炭酸カルシウムを合成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを合成した。さらに、この連鎖状炭酸カルシウムを連鎖状炭酸カルシウム固形分に対して4%添加し、強撹拌することにより該表面処理剤を連鎖状炭酸カルシウム表面に十分に吸着せしめた後、脱水、乾燥、粉末化し、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

#### 【0040】合成例6

10%に熱溶解させたステアリン酸ナトリウムを連鎖状 炭酸カルシウム固形分に対して0.2%添加する以外 は、合成例2と同様にして、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

#### 【0041】合成例7

有機系表面処理剤としてラウリン酸ナトリウムを使用する以外は合成例2と同様にして、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

## 【0042】合成例8

有機系表面処理剤としてパルミチン酸ナトリウムを使用 する以外は合成例2と同様にして、有機系表面処理剤を 表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

#### 【0043】合成例9

有機系表面処理剤としてステアリン酸ナトリウムと樹脂酸のカリウム塩の3:2混合物を使用する以外は合成例2と同様にして、有機系表面処理剤を表面処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

#### 【0044】合成例10

有機系表面処理剤として樹脂酸のカリウム塩を使用する 以外は合成例1と同様にして、有機系表面処理剤を表面 処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

# 【0045】合成例11

有機系表面処理剤として樹脂酸のカリウム塩を使用する 以外は合成例2と同様にして、有機系表面処理剤を表面 処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

### 【0046】合成例12

有機系表面処理剤として樹脂酸のカリウム塩を使用する

以外は合成例3と同様にして、有機系表面処理剤を表面 処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

【0047】合成例13

有機系表面処理剤として樹脂酸のカリウム塩を使用する 以外は合成例4と同様にして、有機系表面処理剤を表面 処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

【0048】合成例14

有機系表面処理剤として樹脂酸のカリウム塩を使用する 以外は合成例5と同様にして、有機系表面処理剤を表面 処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

【0049】合成例15

有機系表面処理剤として樹脂酸のカリウム塩を使用する

以外は合成例6と同様にして、有機系表面処理剤を表面 処理してなる連鎖状炭酸カルシウムを合成した。

【0050】上記合成例1~15で得られた有機系表面処理剤で表面処理してなる炭酸カルシウムの粒度特性及び有機系表面処理剤を表1に示す。これらの表面処理連鎖状炭酸カルシウムのうち、合成例1~2、7~11で得られたものは本発明の要件を満足し、また合成例3~6、12~15で得られたものは本発明の要件を満足しないものである。

[0051]

【表1】

有機系表面処理剤の種類	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ラウリン酸Na	パルミチン酸Na	ステアリン酸Na+樹脂酸K	梅脂酸K	極而酸水	樹脂酸水	極脂酸ス	梅瑞爾区	樹脂酸K
(C) (DP1-0P3)/0P2	5.4	0.8	3.8	1.8	3.9	0.8	0.8	0.8	0.8	5.4	0.8	3.8	1.8	3.9	0.8
(B) DP1/DP3	6.6	8.I	5.5	2.4	6.8	1.8	1.8	1.8	1.8	6.6	1.8	5.5	2.4	6.8	1.8
(A) UP2	12. 40	2.25	25. 40	0.55	14.5	2.25	2.25	2.25	2.25	12. 40	2.25	25. 40	0.55	14.5	2. 25
(e) AS	2.7	2.3	2.3	2.2	2.3	0.04	2.2	2.3	2.1	2.7	2.3	2.3	2.2	2.3	0.04
(p)	28. 4	46.8	30.5	20.5	15.3	46.8	46.8	46.8	46.8	28. 4	46.8	30. 5	20.5	15.3	46.8
(c) DS1/DS2	10.0	6.3	12.5	1.0	2.0	6.3	6.3	6.3	6.3	10.0	6.3	12. 5	1.0	2.0	6.3
(b) DS2	0.30	0.08	0.80	0.10	1.50	0.08	0.08	0.08	0.08	0.30	0.08	0.80	0.10	1.50	0.08
(a) DS1	3.00	0.50	10.00	0.10	3.00	0.50	0.50	0.50	0.50	3.00	0.50	10.00	0. 10	3.00	0.50
	合成例 1	合成例2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例 1 0	合成例11	合成例12	合成例13	合成例 14	合成例15

【0052】実施例1~4、比較例1~4 前記の合成例1~8で合成した表面処理炭酸カルシウム を用い、下記の配合に基づき成形用樹脂組成物を調製し た。 (配合)

合成例1~8にて作成した表面処理炭酸カルシウム 20部ポリプロピレン樹脂 80部

上記配合物をヘンシェルミキサー(カワタ社製)にてドライブレンドした後、押出成形機(神戸製鋼社製NEXT T-60)でペレット化した後、射出成形機によりダンベル片を作成し、下記の方法で引張強度、曲げ強度、衝撃強度の測定及び引っ掻き試験を行った。但し、ウエルドライン面の強度測定用試験片については、2カ所のゲートから注入し、真ん中でウエルドライン界面を作った。その他は1カ所のゲートから注入した。結果を表2に示す。

【0053】(引張強度、曲げ強度、衝撃強度)引張強度はJIS K7113 のプラスチックの引張試験方法に、曲げ強度はJIS K7203 の硬質プラスチックの曲げ試験方法

に、衝撃強度についてはJIS K7111 の硬質プラスチック のシャルピー衝撃試験方法にそれぞれ準じて行った。

(引っ掻き試験) 30mm×80mm×1mm に成形したプラスチック板を、引っ掻き試験機(東洋精機製作所製)を用いて引っ掻き試験を行い、その状態を下記の基準で評価した。

◎:極めて良好(全く傷が付かない。)

〇:良好(ほとんど傷が付かない。)

△:やや不良(やや傷が付く。)

×:不良(かなり傷が付く。)

[0054]

【表2】

	使用した 表面処理 炭酸カル シウム	通常部分 の 引 張 強度 (N/mm²)	ウエルドラ イン界面の 引張強度 (N/mm²)	通常部分の 曲げ強度 (N/mg³)	ウエルドラ イン界面の 曲げ強度 (N/mm <sup>8</sup> )	衝擊強度 (N·cm/cm²)	引っ掻き
実施例 1	合成例 1	30. 5	26. 5	44. 0	38. 6	34. 5	0
実施例 2	合成例 2	35. 5	31. 2	49. 2	43.3	39. 2	0
比較例 i	合成例3	25. 4	21. 1	29. 8	24. 4	21. 8	×
比較例 2	合成例 4	34. 5	22. 5	45. 6	26. 4	30. 8	0
比較例3	合成例 5	27. 8	18. 2	34. 5	20. 7	22. 5	×
比較例4	合成例6	28.8	19. 2	36. 8	22. 5	24. 6	Δ
実施例3	合成例7	34. 6	30. 6	47. 5	44. 3	37. 8	0
実施例 4	合成例 8	34. 4	30. 2	46. 8	42. 8	38. 0	0

【0055】以上の結果から明らかなように、本発明の表面処理連鎖状炭酸カルシウムを配合してなる成形用樹脂組成物は、曲げ強度、衝撃強度に優れているだけでなく、ウエルドライン面の強度低下防止にも優れており、このことから被接着物との接着力にも優れていることも

わかる。

【0056】実施例5~8、比較例5~8 前記の合成例1~8で合成した表面処理炭酸カルシウムを用い、下記の配合に基づき塗料樹脂組成物を調製した。

(配合)

合成例1~8にて作成した表面処理炭酸カルシウム 58部 重質炭酸カルシウム (スーパー SSS: 丸尾カルシウム (株) 製商品名]

33部

アルキド樹脂

[ベッコゾールP-470-70:大日本インキ化学工業(株)製商品名]

250部

酸化チタン [タイペークR-820:石原産業 (株) 製商品名]1 2 0 部ミネラルスピリット7 0 部ドライヤー1 4 部革張り防止剤1. 5 部ガラスピーズ3 5 0 部

上記配合物を、粒ゲージにて20ミクロン以下になるまでSGミルにて分散させた後、ガラスビーズを取り除いて塗料樹脂組成物を作成し、下記の方法で各種特性を測定、評価した。結果を表3に示す。

【0057】(光沢、耐水性試験後の光沢、光沢保持率)各塗料樹脂組成物をガラス板に100ミクロンのアプリケーターを用いて片面に塗布し、常温にて24時間乾燥後、村上式グロスメーターにて60°光沢を測定した。その後、ガラス板を水中に浸漬し、3日後の光沢保持率を測定した。

【0058】(タレ性)各塗料樹脂組成物をKU値が80になるようにミネラルスピリットを用いて希釈調整し、250、200、150、100ミクロンのアプリケーターを用いて全黒測定用紙に塗布し、塗布後直ちに塗布面が垂直になるように立てかけ常温にて24時間放

置し、そのタレの状態を下記の基準で評価した。

〇:良好(全くタレていない。)

△:やや不良(若干たれている。)

×:不良(タレている。)

【0059】(塗膜の引っ掻き試験)各塗料樹脂組成物をガラス板に1000ミクロンのアプリケーターを用いて片面に塗布し、常温にて1週間乾燥後、引っ掻き試験機(東洋精機製作所社製)を用いて引っ掻き試験を行い、その状態を下記の基準で評価した。

◎:極めて良好(全く傷が付かない。)

〇:良好(ほとんど傷が付かない。)

△:やや不良(やや傷が付く。)

×:不良(かなり傷が付く。)

[0060]

【表3】

	使用した表面処理	60° 初期光沢	耐水性 試験後の	光沢保持率		夕し	/性		塗 膜 の引っ搔き
	炭酸カルシウム	BIRITUS	60° 光沢	%	250 μm	200 μm	150 μm	100 μm	試験
実施例 5	合成例 1	89. 4	86. 2	96. 4	0	0	0	0	0
実施例 6	合成例 2	92. 4	90. 6	98. 1	0	0	0	0	0
比較例5	合成例 3	85. 2	71.4	83. 8	×	×	Δ	0	×
比較例 6	合成例 4	93. 5	84. 6	90.4	0	0	0	0	0
比較例7	合成例 5	88. 6	80.8	91. 2	Δ	0	0	0	×
比較例8	合成例 6	90. 8	78. 6	86. 6	×	×	×	Δ	Δ
実施例7	合成例7	92. 2	89. 4	97. 0	0	0	0	0	0
実施例8	合成例 8	92. 1	89. 8	97.5	0	0	0	0	0

【0061】以上結果から明らかなように、本発明の表面処理連鎖状炭酸カルシウムを配合してなる塗料樹脂組成物は、防タレ性に優れていることから、高いチキソ性を有しており、且つ、耐水性試験後の光沢保持率に優れており、このことから、高耐久性及び、強固な塗膜強度

を有するものであることがわかる。

【0062】実施例 $9\sim13$ 、比較例 $9\sim12$ 前記の合成例 $1\sim8$ で合成した表面処理炭酸カルシウム を用い、下記の配合に基づき硬化樹脂組成物を調製し た。

(配合)

基材

合成例1~8にて作成した表面処理炭酸カルシウム

700部

樹脂 [MSポリマーS810: 鐘淵化学工業(株) 製商品名]

500部

DOP

295部

重質炭酸カルシウム [スーパーSSS: 丸尾カルシウム (株) 製商品名]

150部

アミノシラン

5部

硬化剤

コロイド炭酸カルシウム

[カルファイン200M: 丸尾カルシウム (株) 製商品名] 2 0 部 オクチル酸スズ 6 部 ラウリルアミン

DOP

1部

11部

重質炭酸カルシウム [スーパーSSS: 丸尾カルシウム (株) 製商品名)

28部

基材及び硬化剤の各配合物を5リットル万能混合撹拌機 [ダルトン (株) 製] にて、ツブがなくなるまで十分に 混練し、基材および硬化剤を作成した。

【0063】(粘性・チキソ性)前記配合に基づき調製した硬化樹脂組成物の基材粘度をBS型粘度計を用いて1rpm、10rpmの粘度を測定し、「1rpm粘度/10rpm粘度」をチキソ性として表示した。結果を表4に示す。

【0064】 (スリップ性試験) 基材: 硬化剤=10: 1で十分に脱泡混合後、十分に磨き仕上げしたブリキ板に、φ15mmの半円ビート版を用い、50mmの長さに引き、垂直に立て掛けた状態で50℃、24時間放置する。スリップ値は最初に塗布した試料の底面から、ズレ下がった先端までの距離(mm)で表すものとする。結果を表4に示す。

【0065】(H型引張強度及び伸び試験)基材:硬化剤=10:1で十分に脱泡混合後、JIS A5757 6.11引

張応力及び伸び試験に基づいてH型を作成し評価を行った。結果を表5に示す。

【0066】(接着性試験)上記H型引張強度試験において、下記の基準により接着性を評価した。結果を表5に示す。

〇:良好(材料破壊している。)

△:やや不良(材料破壊しているが、一部界面剥離が認められる。)

×:不良(界面剥離している。)

【0067】(追従性試験後H型引張試験)上記H型引張強度試験において、50%伸ばした状態で硬化物を1週間固定した後、同様にしてH型引張強度(残留応力)を測定し、また接着性を評価することにより、シーリング材の目地に対する追従性を評価した。結果を表5に示す。

【0068】 【表4】

	使用した表面処理		基材粘度							
	炭酸カルシウム	lrpm (Pa·s)	10rpm (Pa·s)	チキソ性 (-)	試験 (mm)					
実施例 9 実施例 1 0	合成例 1	5920 7840	844 1050	7. 01 7. 47	1. 2 0. 8					
比較例9	合成例3	3820 2420	580 410	6. 58 5. 90	12. 8 8. 2					
比較例 1 1 比較例 1 2	合成例 5	2030	360 1260	5. 63 5. 08	9. 0					
実施例11	合成例7	6840	940	7. 28	14. 4 2. 2					
実施例12	合成例 8	7420 6200	1020 880	7. 27 7. 04	1.8 0.6					

[0069]

【表5】

	使用した表面処理		初期物	±		追従性記	<b>式股役</b>
	炭酸カルシウム	50%伸び時 の引張強度 (N/mm²)	破断時の 引張強度 (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	接着性	破断時の 引張強度 (N/mo <sup>t</sup> )	接着性
実施例 9	合成例 1	0. 22	1. 21	870	0	0. 87	0
実施例10	合成例 2	0.18	1. 38	920	0	1. 02	0
比较例9	合成例3	0. 24	0.82	660	Δ	0. 38	×
比較例10	合成例4	0. 26	1.02	780	0	0. 62	Δ
比較例11	合成例 5	0. 28	0. 90	700	0	0. 52	Δ
<b>比較例12</b>	合成例 6	0.44	0.84	400	×	0. 38	×
実施例11	合成例7	0. 17	1. 32	930	0	0. 90	0
実施例12	合成例8	0. 18	1. 34	910	0	0. 94	0
実施例13	合成例 9	0. 20	1. 28	900	0	0. 98	0

【0070】以上の結果から明らかなように、本発明の表面処理連鎖状炭酸カルシウムを配合してなるシーラント、接着剤に代表される硬化樹脂組成物は、破断強度が高いだけでなくスリップ性が明らかに改善されている。このことから、被着体との接着力に優れており、追従性試験後においてもその効果が維持されていることがわか

る。

【0071】実施例14~15、比較例13~16 前記の合成例10~15で合成した表面処理炭酸カルシウムを用い、下記の配合に基づき硬化樹脂組成物を調製 した。

(配合)

合成例1~8にて作成した表面処理炭酸カルシウム30部ロジン変成フェノール樹脂30部アマニ油20部精製軽油17部

上記配合物を粒グージで5ミクロン以下になるまで3本ロール(井上製作所製)を用いて分散させ、インキ樹脂組成物を作成した。

ドライヤー

【0072】(粘性・チキソ性)上記インキ樹脂組成物をBS型粘度計を用いて1rpm、10rpmの粘度を 測定し、「1rpm粘度/10rpm粘度」をチキソ性 として表示した。結果を表6に示す。

【0073】(透明性)上記インキ樹脂組成物をガラス板に25ミクロンのアプリケーターを用いて片面に塗布し、常温にて24時間乾燥後、光電分光光度計(島津製作所製)を用いて、550μm光透過率を測定した。結果を表6に示す。

【0074】 (光沢) 上記透明性の場合と同様にインキ 樹脂組成物を塗布し、常温にて24時間乾燥後、村上式 グロスメーターにて60°光沢を測定した。結果を表6に示す。

【0075】(耐摩耗性)上記インキ樹脂組成物を全黒 測定用紙に25ミクロンのアプリケーターを用いて片面 に塗布し、常温にて24時間乾燥後、JISK5701 の耐摩耗性試験に基づいて、S型摩耗試験機(サザーランドラボテスター)を用いて下記の基準で評価を行った。結果を表7に示す。

3部

〇:良好(摩耗しない。)

△: やや不良 (やや摩耗する。)

×:不良(かなり摩耗する。)

【0076】 (接着性) 上記と同様に塗布乾燥後、セロテープ (ニチバン社製セロテープCT405A-18) を塗膜表面に張り付け、これを急速に引き剥がし、インキの剥離状態を下記の基準で評価した。

◎:極めて良好(全く剥離しない。)

〇:良好(ほとんど剥離しない。)

△:やや不良(やや剥離する。)

×:不良(かなり剥離する。)

【0077】(耐引っ掻き性)上記と同様に塗布乾燥後、引っ掻き試験機(東洋精機製作所製)を用いて引っ掻き試験を行い、その状態を下記の基準で評価した。

◎:極めて良好(全く傷が付かない。)

〇:良好(ほとんど傷が付かない。)

△: やや不良(やや傷が付く。)×: 不良(かなり傷が付く。)

【0078】 【表6】

	使用した表面処理		基材粘度	透明性	60° 光沢	
	炭酸カルシウム	lrpm (Pa·s)	10rpm (Pa·s)	チキソ性 (ー)	шуне.	ou ses
実施例 1 4 実施例 1 5 比較例 1 3 比較例 1 4 比較例 1 5 比較例 1 6	合成例10 合成例11 合成例12 合成例13 合成例14 合成例15	1530 1780 1040 1120 860 1040	470 520 420 390 330 440	3. 26 3. 42 2. 48 2. 87 2. 61 2. 36	94. 2 96. 4 82. 8 90. 5 85. 6 91. 3	91. 2 93. 8 86. 5 90. 0 88. 1 90. 2

[0079]

【表7】

	使用した表面処理 炭酸カルシウム	耐摩耗性	接着性	耐引っ掻き性
実施例14	合成例 1 0	0	0	0
実施例 1 5	合成例 1 1	0	0	©
<b>比較例13</b>	合成例 1 2	×	×	×
比較例14	合成例 1 3	Δ	Δ	0
<b>比較例15</b>	合成例 1 4	0	0	0
比較例16	合成例 1 5	0	0	0

【0080】以上の結果から明らかなように、本発明の表面処理連鎖状炭酸カルシウムを配合してなるインキ樹脂組成物は、粘性・チキソ性付与効果に優れるだけでなく、光沢、透明性が高いことがわかる。また、耐摩耗性、耐引っ掻き性に優れ、高い塗膜強度に優れているおり、被着体との接着性にも優れていることがわかる。

[0081]

【発明の効果】叙上の通り、有機系表面処理剤を表面処理してなる、特定の粒子形状を有する連鎖状炭酸カルシウムは樹脂に配合した場合に該樹脂組成物と被着体との

接着力を向上させ、且つ強靱な塗膜を形成することが可能である。本発明の表面処理連鎖状炭酸カルシウムを、例えばシーラントや接着剤に代表される硬化型樹脂に配合した場合には、優れた粘性・チキソ性及び耐スリップ性、及び目地追従性を有する樹脂組成物を、例えば塗料、インキに配合した場合においては高光沢及び、優れた防タレ性、高い塗膜強度を有する樹脂組成物を、例えば成形用樹脂に使用した場合においては、ウエルドライン面の強度低下を防止し、また、優れた衝撃強度を有する樹脂組成物を提供することができる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成13年2月2日 (2001.2.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

# 【補正内容】

【請求項3】 有機系表面処理剤が飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、樹脂酸、スルホン酸類、及びそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤及び

# ノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくと も1種である請求項1又は2記載の表面処理連鎖状炭酸

201/00

C 0 9 K 3/10

カルシウム。

201/00

3/10

C 0 9 K

C 0 9 D 11/00 C 0 9 D 11/00 4 J 0 201/00 4 J 0	フロントページの続き				
201/00 201/00 4 J C	(51) Int. Cl	識別記号	FI		テーマコー (参考)
	C 0 9 D 11/00		C 0 9 D	11/00	4 J O 3 9
C 0 9 J 11/04 C 0 9 J 11/04	201/00			201/00	4 J O 4 O
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	C O 9 J 11/04		C 0 9 J	11/04	

Fターム(参考) 4G076 AA16 AB02 AB06 BA34 BA42 BA45 BF06 CA02 CA28 DA02 4H017 AA04 AA25 AA31 AA39 AB18 AC16 4J002 BB031 BB111 BD021 BD121 BN151 CF061 CG001 DE236 FB236 FB246 FB266 FD016 4J037 AA10 CB07 CB09 CB10 CB16 CC16 CC17 DD05 EE03 FF15 FF30 4J038 BA232 CA022 CC002 CC021 CD021 CD081 CD091 CE002 CE021 CF002 CF021 CG001 CG012 CG142 DA001 DA141 DA161 DB001 DD071 DD111 DE011 DF001 DF012 DG001 DH001 DL001 HA286 JA38 JB11 JC14 KA09 KA15 KA20 LA06 MA15 NA01 NA10 NA11 NA23 4J039 AB02 AB08 AD01 AD03 AD05 AD07 AD08 AD09 AD14 AE01 AE03 AE04 AE05 AE08 BA16 BD02 BE01 BE23 EA33 EA43 EA44 GA02 4J040 BA202 DF001 EB031 EB111 EB131 EC001 ED001 EE012 EF001 EJ001 EK031 HA196 HB23 HC01 HC23 HD13 HD23 JA08 JB01 KA03 KA25 KA42 LA06 LA11 MA05 MB05 NA12

NA15 PA30



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

2002-220547

(43) Date of publication of application: 09.08.2002

(51)Int.CI.

CO9C 1/02

CO1F 11/18

CO8K 9/04

C08L101/00

CO9D 7/12

CO9D 11/00

CO9D201/00

CO9J 11/04

C09J201/00

CO9K 3/10

(21)Application number: 2001-019790

(71)Applicant: MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing:

29.01.2001

(72)Inventor: HAYASHI YUSUKE

FUKUMOTO KATSUNORI

(54) SURFACE-TREATED CHAIN CALCIUM CARBONATE AND RESIN COMPOSITION COMPOUNDED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide calcium carbonate capable of imparting sealants or adhesive compositions with slip resistance and joint followability and affording coatings or ink compositions with high-strength coating film.

SOLUTION: This surface-treated chain calcium carbonate is obtained by surface treatment of chain calcium carbonate meeting the following relationships (a) to (e) with an organic surface treatment agent such as a fatty acid, resin acid or surfactant: (a)  $0.0010 \le DS1 \le 5.000$  ( $\mu$  m) (b)  $0.0005 \le DS2 \le 2.5000 \ (\mu \ m) \ (c) \ 2 \le DS1/DS2 \le 80 \ (a) \ 20 \le SW \le 150 \ (m2/g) \ (e) \ 0.05 \le AS \le 7.50$ (mg/m2) [DS1: the average primary particle size for particle major axis; DS2: the average primary particle size for particle minor axis; SW: BET specific surface area; and AS: the amount of the organic surface treatment agent per unit specific surface area defined by the formula: (ignition loss per g of calcium carbonate at 200-500° C: mg/g)/SW].





16.04.2004



# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



# JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

## **CLAIMS**

# [Claim(s)]

[Claim 1] The surface treatment chain-like calcium carbonate characterized by coming to carry out surface treatment of the chain-like calcium carbonate with which are satisfied of following formula (a) – (e) by the organic system finishing agent.

- (a)  $0.0010 \le DS 1 \le 5.0000$  (micrometer)
- (b) 0.0005 <=DS 2<=2.5000 (micrometer)
- (c)  $2 \le DS1/DS \ 2 \le 80$  (d)  $20 \le SW \le 150$  (m2 / g)
- (e)  $0.05 \le AS \le 7.50 \text{ (mg/m2)}$

However, DS1: First [an average of] particle diameter of the major axis of the chain-like calcium-carbonate particle investigated with the scanning electron microscope (SEM) (micrometer)

DS2: First [an average of] particle diameter of the minor axis of the chain-like calcium-carbonate particle investigated under the above-mentioned microscope (micrometer).

SW: The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process (m2 / g)

AS: The organic system surface treatment dose per unit specific surface area (heat loss-in-quantity mg/g per 1g of 200 degrees C - 500 degrees C calcium carbonates) / SW (g/m2) computed by the degree type

[Claim 2] The surface treatment chain-like calcium carbonate according to claim 1 with which a chain-like calcium carbonate is satisfied of following formula (A) - (C).

(A) 0.05 <=DP 2<=20.0 (B) 1.0 <=DP1/DP 3<=10.0 (C) (DP1-DP3) /DP 2<=3.0, however DP1: Second [ an average of ] particle diameter of a total of 25% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured by Shimazu style particle-size-distribution meter SA-SP3 (micrometer)

DP2: Second [ an average of ] particle diameter of a total of 50% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measuring instrument (micrometer)

DP3: Second [ an average of ] particle diameter of a total of 75% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measuring instrument (micrometer)

[Claim 3] The surface treatment chain-like calcium carbonate according to claim 1 or 2 which is at least one sort chosen from the group which an organic system finishing agent becomes from saturated fatty acid, unsaturated fatty acid, resin acid, a cationic surfactant, an anionic surfactant, and the Nonion nature surfactant.

[Claim 4] The resin constituent characterized by coming to blend a surface treatment chain-like calcium carbonate given in any 1 term of claims 1-3 with resin.

[Claim 5] The resin constituent according to claim 4 whose resin is molding resin.

[Claim 6] The resin constituent according to claim 4 whose resin is paint resin.

[Claim 7] The resin constituent according to claim 4 whose resin is resin for ink.

[Claim 8] The resin constituent according to claim 4 whose resin is resin for sealants. [Claim 9] The resin constituent according to claim 4 whose resin is resin for adhesives.	,
[Translation done.]	





# JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

# **DETAILED DESCRIPTION**

# [Detailed Description of the Invention] [0001]

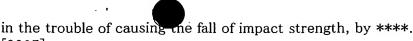
[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent which comes to blend the chain-like calcium carbonate and this calcium carbonate which come to carry out surface treatment of the organic system finishing agent. In more detail for example, when it blends with the hardening mold resin represented by a sealant and adhesives The resin constituent which was excellent in joint flattery nature while giving the slip characteristics-proof which were extremely excellent not to mention giving viscosity and thixotropy is given. for example, when it blends with a coating and ink It is related with the resin constituent characterized by coming to blend the chain-like calcium carbonate and this which come to carry out surface treatment of the organic system finishing agent which gives the resin constituent which it not only has high gloss and high thixotropy, and \*\* dripping nature, but realizes the paint film of high intensity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The calcium carbonate is widely used as a loading material or pigments, such as plastics, a coating, ink, a sealant, adhesives, paper, and rubber. For example, in a sealant, although widely used for the purpose, such as waterproofing and a seal, in fields, such as construction, an automobile, and flooring, it is required not to hang down until it constructs into a perpendicular part in many cases and hardens from construction as a matter of course, and it is necessary to have high thixotropy and slip characteristics-proof. Moreover, in an individual residence, the need of a siding board is increasing rapidly in recent years. Although, as for a siding board, the sealant of a low modulus is used in consideration of the movement of a dryness-and-moisture repetition and a member, since a siding board is expanded and contracted under the effect of temperature or humidity, flattery nature [ as opposed to a joint in a sealant ] is needed. In order to give these descriptions, the colloidal silica is used from the former, but in order that thixotropy high in a minute amount with the high modulus after hardening and the bad flattery nature to an adherend may come out, delicate viscous adjustment has the difficult trouble of \*\*. Moreover, in order to raise joint flattery nature, when a whisker-like calcium carbonate is blended, there is also a trouble that the fall of a sealant on the strength results from the magnitude of this calcium carbonate.

[0003] Moreover, the calcium carbonate is used in a coating and ink for many years. In the coating, the term of a guarantee, such as a guarantee, will come to be prepared for ten years, and the coating which was more excellent in endurance is demanded in recent years. Since there is a problem to which the transparency of ink falls from the difference of a refractive index with a calcium carbonate and an ink vehicle from the former, also in ink, it is necessary to decrease the quantity of the loadings of a calcium carbonate, and to maintain an ink property.

[0004] Furthermore, in plastics, in order to prevent the fall of the weld line of an injection molding machine on the strength, wollastonite and a needlelike calcium carbonate are used, but dozens of microns – 200 microns and since particle diameter is comparatively large, both are also



[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although viscosity and the thixotropy grant effectiveness are natural when this invention is used for the hardening mold resin represented by a sealant and adhesives in view of this actual condition [ when the resin constituent which has especially excellent slip characteristics—proof and joint flattery nature is given and it is used for a coating and ink ] [ when the resin constituent which has high gloss, the outstanding \*\* dripping nature, and high paint film reinforcement is given and it is used for plastics ] The resin constituent which comes to blend the chain—like calcium carbonate and this which come to carry out surface treatment of the organic system finishing agent which can give the resin constituent which prevents the fall of a weld line side on the strength, and has the outstanding impact strength is offered.

[0006]

[0005]

[Means for Solving the Problem] By this invention persons' raising adhesive strength with adherend as for the chain-like calcium carbonate by which surface treatment was carried out by the organic system finishing agent and which has a specific grain-size property and a configuration, as a result of solving the above-mentioned technical problem and repeating examination wholeheartedly, and raising the reinforcement of the paint film itself formed, it finds out that these troubles are solvable and came to complete this invention.

[0007] That is, the 1st of this invention makes the contents the surface treatment chain-like calcium carbonate characterized by coming to carry out surface treatment of the chain-like calcium carbonate with which are satisfied of following formula (a) – (e) by the organic system finishing agent.

- (a) 0.0010 <=DS 1<=5.0000 (micrometer)
- (b) 0.0005 <=DS 2<=2.5000 (micrometer)
- (c)  $2 \le DS1/DS \le 2 \le 80$  (d)  $20 \le SW \le 150$  (m2 / g)
- (e)  $0.05 \le AS \le 7.50 \text{ (mg/m2)}$

However, DS1: First [an average of] particle diameter of the major axis of the chain-like calcium-carbonate particle investigated with the scanning electron microscope (SEM) (micrometer)

DS2: First [an average of] particle diameter of the minor axis of the chain-like calcium-carbonate particle investigated under the above-mentioned microscope (micrometer).

SW: The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process (m2 / g)

AS: The organic system surface treatment dose per unit specific surface area (heat loss-in-quantity mg/g per 1g of 200 degrees C - 500 degrees C calcium carbonates) / SW (g/m2) computed by the degree type

[0008] The 2nd of this invention makes the contents the resin constituent characterized by coming to blend the above-mentioned surface treatment chain-like calcium carbonate with resin. [0009] The organic system finishing agent used by this invention A caprylic acid, a lauric acid, A myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, the saturated fatty acid represented by the ARAGIN acid, Oleic acid, an elaidic acid, linolic acid, the unsaturated fatty acid represented by the ricinoleic acid, The alicycle group carboxylic acid represented by the naphthenic acid, an abietic acid, pimaric acid, The resin acid represented by the Pallas thorin acid and neoabietic acid and these disproportionation rosin, Hydrogenation rosin, dimer rosin, trimer rosin, denaturation rosin, polymerization rosin, The sulfonic acids represented by alkylbenzene sulfonic acid and those alkali-metal salts, it is independent about the surfactant of an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, an amine salt, anionic [ that are illustrated further next ], cationicity, and the Nonion nature — it is — it is also possible to use two or more kinds, combining. [0010] The alkyl ether sulfuric acid illustrated with a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfuric acid etc. as an anionic surface active agent, The alkyl ether phosphoric acid illustrated with polyoxyethylene-alkyl-ether phosphoric acid etc., The alkyl aryl ethereal sulfate illustrated with

a polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfuric acid etc., The alkyl aryl ether phosphoric acid illustrated with polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether phosphoric acid etc., The alkyl-sulfuric-acid ester illustrated with polyoxy alkyl-sulfuric-acid ester etc., The alkyl phosphoric ester illustrated by polyoxy alkyl phosphoric ester etc., The alkyl aryl sulfate illustrated by a polyoxy alkylphenyl sulfate etc., The alkyl aryl phosphoric ester illustrated by polyoxy alkylphenyl phosphoric ester etc., The alkylamide sulfate illustrated by the sulfate of a fatty-acid ARUKI roll amide etc., The alkyl sulfonic acid illustrated with a polyoxyethylene alkyl sulfonic acid etc., Alkylbenzene sulfonic acid, an alkyl naphthalene sulfonic acid, a sulfo succinic acid, The sulfo succinate illustrated by dialkyl sulfo succinate etc., An alpha olefin sulfonic acid, N-acyl sulfonic acids, and those alkali metal, Anionic surfactants, such as an alkaline-earth-metal salt, an amine salt, and ammonium salt, alpha, beta partial saturation monocarboxylic acid, alpha, beta partial saturation dicarboxylic acid, methacrylic acid alkyl ester, The acrylic ether which has an alkoxy group (meta), the acrylate which has a cyclohexyl radical (meta), alpha, beta mono-ethylene nature partial saturation hydroxy ester, polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate, Vinyl ester, vinyl system aromatic series, unsaturated nitrile, partial saturation dicarboxylic acid ester, The part by the anionic macromolecule dispersants illustrated by the copolymerization object which consists of a vinyl ether, conjugated diene, chain-like olefin, annular olefin, and sulfonic group content monomer etc. and those alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, etc., or the salt by which full neutralization was carried out is raised.

[0011] As a cationic surfactant, moreover, stearyl amine acetate, Alkylamine salt, such as a stearyl amine hydrochloride, lauryl trimethylammonium chloride, Aliphatic series quarternary ammonium salt, such as stearyl trimethylammonium chloride, Aromatic series quarternary ammonium salt, such as alkyl benzyl dimethylannmonium chloride, Cationic surfactants, such as the 4th class ammonium object of heterocycle, the amino group (primary amine radical). The cationic macromolecule system dispersant which has polar groups, such as an imino group (the 2nd amine radical), the 3rd amine radical, the 4th ammonium, and a hydrazino radical. The monomer and the monomer which can be copolymerized which has those polar groups, for example, alpha, beta partial saturation monocarboxylic acid, alpha, beta partial saturation dicarboxylic acid, methacrylic acid alkyl ester, the acrylic ether that has an alkoxy group (meta), The acrylate which has a cyclohexyl radical (meta), alpha, beta mono-ethylene nature partial saturation hydroxy ester, Polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate, vinyl ester, Vinyl system aromatic series, unsaturated nitrile, partial saturation dicarboxylic acid ester, vinyl ether, A part or the salt by which full neutralization was carried out is raised by copolymerization objects with monomers, such as a conjugated diene, chain-like olefin, annular olefin, and sulfonic group content monomer, and those alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, etc. as an example.

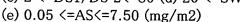
[0012] Furthermore, as a surface active agent of the Nonion nature, the betaine illustrated by the polyoxyethylene and its derivative, carboxy betaine, sulfobetaine, etc., an amino carboxylic acid, and an imidazoline derivative are raised as an example.

[0013] Next, it is not restricted but especially the chain-like calcium carbonate used by this invention can be manufactured by various approaches. Although the approach of performing aging, the approach of adding a sulfuric acid to the milk of lime of JP,56-40118,B, and carrying out a carbonation reaction, the approach of adding a chain particle formation accelerator in the middle of the carbonation reaction of JP,60-103025,A, etc. are desirable after adding a complexing agent with calcium especially to the milk of lime of JP,8-249128,A and making it end a carbonation reaction, it is not restricted to these but a suitable approach can be chosen suitably.

[0014] The chain-like calcium carbonate used for this invention needs to provide following formula (a) - (e).

- (a)  $0.0010 \le DS 1 \le 5.0000$  (micrometer)
- (b) 0.0005 <=DS 2<=2.5000 (micrometer)





However, DS1: First [an average of] particle diameter of the major axis of the chain-like calcium-carbonate particle investigated with the scanning electron microscope (SEM) (micrometer)

DS2: First [an average of] particle diameter of the minor axis of the chain-like calcium-carbonate particle investigated under the above-mentioned microscope (micrometer). SW: The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process (m2 / g)

AS: The organic system surface treatment dose per unit specific surface area (heat loss-in-quantity mg/g per 1g of 200 degrees C - 500 degrees C calcium carbonates) / SW (mg/m2) computed by the degree type

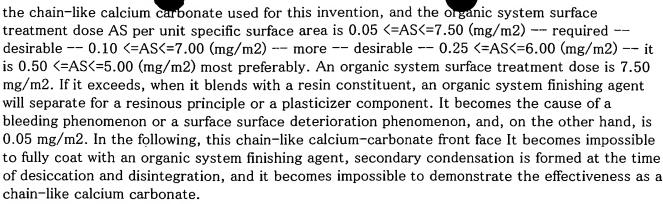
[0015] a formula (a) is the diameter of a primary particle of the major axis of the chain-like calcium carbonate used for this invention, and the first [ an average of ] particle diameter DS 1 of a major axis is 0.0010 <=DS 1<=5.0000 (micrometer) -- required -- desirable -- 0.0010 <=DS 1<=3.0000 (micrometer) -- more -- desirable -- 0.0010 <=DS 1<=1.0000 (micrometer) -- it is 0.0010 <=DS 1<=0.5000 (micrometer) still more preferably. It becomes [ dilution / accompanying chemicals cost, such as a sulfuric acid which on the other hand handling / gelation / thickening on a real production process, / not only becoming difficult less than by 0.0010 but possibility of the shape of a chain becoming weak if the first / an average of / particle diameter of a major axis exceeds 5.0000 micrometers, and being under kneading with a resinous principle, and breaking becomes high, and it adds, and a chelating agent, thickening, and gelation / large ] very [ in cost ] disadvantageous.

[0016] a formula (b) is the first [ an average of ] particle diameter of the minor axis of the chain-like calcium carbonate used for this invention, and the first [ an average of ] particle diameter DS 2 of a minor axis is 0.0005 <=DS 2<=2.5000 (micrometer) — required — desirable — 0.0005 <=DS 2<=1.5000 (micrometer) — more — desirable — 0.0005 <=DS 2<=1.0000 (micrometer) — it is 0.0005 <=DS 2<=0.5000 (micrometer) still more preferably. If the first [ an average of ] particle diameter of a minor axis exceeds 2.5000 micrometers, behavior of the particle will not be carried out as a chain-like calcium carbonate, but, on the other hand, the large dilution accompanying chemical costs, such as a sulfuric acid handling, such as thickening and gelation, not only becomes difficult, but added and a chelating agent, and thickening and gelation etc. will become very [ in cost ] disadvantageous on a real production process by less than 0.0005 micrometers.

[0017] the shape of a chain of the chain-like calcium carbonate with which a formula (c) is used for this invention — it is counting and will become so long and slender that this numeric value is large. the shape of a chain — as counting, it is  $2 \le DS1/DS \ 2 \le 80$  — required — desirable —  $2 \le DS1/DS \ 2 \le 80$  — it is  $2 \le DS1/DS \ 2 \le 10$  still more preferably. the shape of a chain — if counting DS1/DS2 exceeds 80, the shape of a chain will become weak, possibility of being under kneading with a resinous principle and breaking becomes high, and, on the other hand, behavior of the particle is not carried out as a chain-like calcium carbonate less than by two.

[0018] a formula (d) is the specific surface area of the chain-like calcium carbonate used for this invention, and specific surface area SW is  $20 \le SW \le 150 \pmod{g}$  — required — desirable —  $20 \le SW \le 100 \pmod{g}$  — more — desirable —  $20 \le SW \le 100 \pmod{g}$  — it is  $20 \le SW \le 100 \pmod{g}$  g) still more preferably. If specific surface area exceeds  $150 \pmod{g}$  g, the cohesive force of primary particles becomes strong, and since the amount of the organic system finishing agent in which chain-like calcium carbonates carry out behavior and which serves as further floc, and they use is also needed for a large quantity according to specific surface area, it may become economically and disadvantageous. Moreover, in the case of under  $20 \pmod{g}$  g, it may become difficult to give high viscosity.

[0019] a formula (e) is an organic system surface treatment dose per unit specific surface area of



[0020] As for a chain-like calcium carbonate, it is desirable to satisfy following formula (A) - (C). (A) 0.05 <=DP 2<=20.0 (B) 1.0 <=DP1/DP 3<=10.0 (C) (DP1-DP3) /DP 2<=3.0, however DP1: Second [ an average of ] particle diameter of a total of 25% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured by Shimazu style particle-size-distribution meter SA-SP3 (micrometer)

DP2: Second [ an average of ] particle diameter of a total of 50% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measuring instrument (micrometer)

DP3: Second [an average of] particle diameter of a total of 75% of weight which measured from the big particle diameter side in the particle size distribution measured using the above-mentioned measuring instrument (micrometer)

[0021] A formula (A), (B), and (C) show the behavior of the aggregated particle of the chain-like calcium carbonate used for this invention, are what took in the index of clear particle size distribution numerically, and measure the water slurry before the surface treatment of this chain-like calcium carbonate.

[0022] the second [ an average of ] particle diameter of the chain-like calcium carbonate with which a formula (A) is used for this invention -- it is -- desirable -- 0.05 <=DPS<=20.00 (micrometer) -- more -- desirable -- 0.05 <=DP 2<=15.00 (micrometer) -- further -- desirable -- 0.05 <=DP 2<=10.00 (micrometer) -- it is 0.05 <=DP 2<=5.00 (micrometer) most preferably. Behavior will be carried out as 3rd floc bigger when it re-condenses [ in / it becomes difficult to make it fully distribute, even if it hangs a share very big when the second / an average of / particle diameter DP 2 exceeded 20.0 micrometers and it blends with a resin constituent, and surface activity becomes very high / in less than 0.05 micrometers / on the other hand, and / desiccation and a disintegration stroke ] and finally blends with a resin constituent. [0023] the thing resulting from the sharpness of the particle size distribution of the second [ an average of ] particle diameter of the chain-like calcium carbonate with which a formula (B) is used for this invention -- it is -- desirable -- 1.0 <=DP1/DP 3<=10.0 -- more -- desirable -- 1.0 <=DP1/DP 3<=8.0 -- further -- desirable -- 1.0 <=DP1/DP 3<=6.0 -- it is 1.0 <=DP1/DP  $3 \le 5.0$  most preferably. When this value exceeds 10.0, many very fine particles by which the chain-like calcium carbonate was destroyed, and secondary particles which the chain-like calcium carbonate condensed will exist, and it stops showing the behavior as a chain-like calcium

[0024] A formula (C) is an index showing extent of the normal distribution of particle size distribution. this particle-size-distribution index -- desirable -- /(DP1-DP3) DP 2<=3.0 -- more -- desirable -- /(DP1-DP3) DP 2<=2.5 -- it is /(DP1-DP3) DP 2<=2.0 still more preferably. if it is shown that they will be the particle size distribution which inclined toward either coarse grain or a particle if a particle-size-distribution index exceeds 3.0, it becomes difficult to make it fully distribute even if it hangs a very big share, when there were many coarse-grain sides and it blends with a resin constituent, and there are many particle sides -- the shape of an average chain -- many small particles of counting will exist and it may become difficult to fully acquire the

5 / 17 2005/06/20 9:54



effectiveness of a chain nke calcium carbonate

[0025] The surface treatment chain-like calcium carbonate like the above is blended with various kinds of resin, such as molding resin, paint resin, resin for ink, resin for sealants, and resin for adhesives, and let it be the resin constituent which has the outstanding property and physical properties. Although not restricted, especially as molding resin, for example ABS plastics, A fluororesin, polyethylene terephthalate, a polycarbonate, polyethylene, Polyolefine system resin, such as polypropylene, ethylene propylene rubber, ethylene or a propylene, and a copolymer of other monomers, Polystyrene system resin, acrylic resin, methacrylic system resin, vinyl chloride system resin, Vinylidene-chloride system resin, polyamide system resin, polyether system resin, vinyl acetate system resin, The thermoplastics represented by polyvinyl alcohol system resin etc. and phenol resin, It is also possible to be able to illustrate the thermosetting resin represented by a urea resin, melamine resin, an epoxy resin, polyurethane resin, polyimide resin, etc., and to use two or more kinds combining these resinous principles. Of course, various additives, such as a stabilizer, may be added that what is necessary is not to limit especially the blending ratio of coal of surface treatment chain-like calcium carbonates and these resin, but just to determine it suitably according to desired physical properties.

[0026] Although not limited especially as paint resin, alkyd resin, Acrylic resin, vinyl acetate resin, urethane resin, silicone resin, a fluororesin, In the solvent system paint resin and the drainage system coating which are represented by styrene resin, melamine resin, the epoxy resin, etc. Alkyd resin, acrylic resin, RATTEKUSU resin, vinyl acetate resin, urethane resin, The emulsion resin for common coatings represented by silicone resin, a fluororesin, styrene resin, melamine resin, the epoxy resin, etc., Alkyd resin, amineresin, styrene—allyl alcohol resin, amino alkyd resin, The water soluble resin for common coatings represented by the polybutadiene resin etc., the dispersion resin for coatings which blended emulsion resin and water soluble resin, It is also possible to be able to illustrate dispersion resin, an acrylic hydro sol, etc. which used bridge formation mold water—soluble resin as the emulsifier, and to use two or more kinds combining these resinous principles. Of course, various additives, such as a plasticizer and a dispersant, may be added that what is necessary is not to limit especially the blending ratio of coal of surface treatment chain—like calcium carbonates and these resin, but just to determine it suitably according to desired physical properties.

[0027] Although not limited especially as resin for ink, rosin conversion phenol resin, A urea-resin, melamine resin, ketone resin, polyvinyl chloride resin, a polyvinyl chloride-vinyl acetate copolymer, Butyral resin, styrene-maleic resin, chlorination polypropylene, Acrylic resin, coumarone-indene resin, petroleum resin, polyester resin, It is also possible to be able to illustrate alkyd resin, polyamide resin, an epoxy resin, polyurethane resin, a nitrocellulose, ethyl cellulose, an ethyl hydroxy cellulose, cyclized rubber, chlorinated rubber, etc., and to use two or more kinds combining these resinous principles. Of course, various additives, such as a stabilizer and a dryer, may be added that what is necessary is not to limit especially the blending ratio of coal of finishing agent chain-like calcium carbonates and these resin, but just to determine it suitably according to desired physical properties.

[0028] Although not limited especially as resin for sealants, it is also possible to be able to illustrate polyurethane resin, polysulfide resin, silicone resin, conversion silicone resin, polyisobutylene resin, an epoxy resin, polyester resin, denaturation acrylic resin, denaturation urethane resin, etc., and to use two or more kinds combining these resinous principles. Of course, various additives, such as a coloring agent and a stabilizer, may be added that what is necessary is not to limit especially the blending ratio of coal of surface treatment chain-like calcium carbonates and these resin, but just to determine it suitably according to desired physical properties.

[0029] Although not limited especially as resin for adhesives, it is also possible to be able to illustrate a urea resin, phenol resin, an epoxy resin, silicone resin, acrylic resin, polyurethane resin, polyester resin, polysulfide resin, denaturation silicone resin, polyisobutylene resin,

denaturation acrylic resm, denaturation urethane resin, etc., and to use two or more kinds combining these resinous principles. Of course, various additives, such as a stabilizer and a plasticizer, may be added that what is necessary is not to limit especially the blending ratio of coal of surface treatment chain-like calcium carbonates and these resin, but just to determine it suitably according to desired physical properties.

[0030] as mentioned above — although especially the fill of a surface treatment chain—like calcium carbonate is not restricted and changes greatly with the classes and applications of resin— the case of for example, conversion silicone— the resin 100 weight section— receiving— desirable— the 1 – 200 weight section— more— desirable— the 5 – 150 weight section— it is 10 – 100 weight section extent still more preferably.

[0031] In order to adjust viscosity and other physical properties to the resin constituent of this invention in addition to the above-mentioned surface treatment chain-like calcium carbonate A colloid calcium carbonate, whiting, a colloid silica, Bulking agents, such as talc, a kaolin, a zeolite, resin balun, and glass balun, And for example, plasticizers, such as dioctyl phthalate and dibutyl phthalate, Ketones, such as petroleum solvents, such as toluene and a xylene, an acetone, and a methyl ethyl ketone It is possible one sort or to combine two or more sorts and to add various additives, a coloring agent, etc. addition of the solvent illustrated by ether ester, such as a cellosolve acetate, etc. or silicone oil, fatty-acid-ester conversion silicone oil, etc., and if needed [ other ].

[0032] In the case of the hardening mold resin constituent represented by a sealant and adhesives, the resin constituent of this invention has joint flattery nature at outstanding viscosity and thixotropy and slip characteristics-proof, and a list. Moreover, in the case of a coating and the resin constituent for ink, it has the outstanding \*\* dripping nature, high gloss, high transparency, and high paint film reinforcement, for example. Furthermore, in the case of a molding resin constituent, the fall of a weld line side on the strength is prevented, and it has the outstanding reinforcement, for example.

# [0033]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained more to a detail, this invention is not restricted to these at all, unless the summary is exceeded. In addition, in the following publications, unless it refuses especially, % means weight % and the section means the weight section.

[0034] First, the synthetic example of the calcium carbonate used for the example and the example of a comparison of this invention is shown below.

[0035] The dilute sulfuric acid of concentration is added 13% to a calcium hydroxide 3% to milk of lime of synthetic example 1 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, and it is 15%CO2 of 1500 L/hr per 1kg of calcium hydroxides to this slurry. Gas was introduced and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the chain-like calcium carbonate of 28.4m 2 of BET specific surface areas / g was compounded by performing churning aging for this calcium-carbonate slurry for one day at the temperature of 50-55 degrees C. Furthermore, after making this finishing agent fully stick to a chain-like calcium-carbonate front face by adding 9% to this chain-like calcium-carbonate slurry, and strong-agitating to it the sodium stearate which carried out the heat dissolution to chain-like calcium-carbonate solid content to 10%, dehydration, desiccation, and the chain-like calcium carbonate that carries out disintegration and comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent were compounded. [0036] The citric-acid water solution of concentration is added 0.8% to a calcium hydroxide 10% to milk of lime of synthetic example 2 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, and it is 15%CO2 of 1500 L/hr per 1kg of calcium hydroxides to this slurry. Gas was introduced and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the chain-like calcium carbonate of 46.8m 2 of BET specific surface areas / g was compounded by performing churning aging for this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 50-55 degrees C. Furthermore, after making this finishing agent fully stick to a chain-like calcium-carbonate front face by adding 13%

to this chain-like calcium-carbonate slurry, and strong-agitating to it the sodium stearate which carried out the heat dissolution to chain-like calcium-carbonate solid content to 10%, dehydration, desiccation, and the chain-like calcium carbonate that carries out disintegration and comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent were compounded. [0037] The citric-acid water solution of concentration is added 1.0% to a calcium hydroxide 10% to milk of lime of synthetic example 3 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, and it is 15%CO2 of 1500 L/hr per 1kg of calcium hydroxides to this slurry. Gas was introduced and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the chain-like calcium carbonate of 30.5m 2 of BET specific surface areas / g was compounded by performing churning aging for this calcium-carbonate slurry for six days at the temperature of 50-55 degrees C. Furthermore, after making this finishing agent fully stick to a chain-like calcium-carbonate front face by adding 8% to this chain-like calcium-carbonate slurry, and strong-agitating to it the sodium stearate which carried out the heat dissolution to chain-like calcium-carbonate solid content to 10%, dehydration, desiccation, and the chain-like calcium carbonate that carries out disintegration and comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent were compounded. [0038] It is 15%CO2 of 1500 L/hr per 1kg of calcium hydroxides to milk of lime of synthetic example 4 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration. Gas was introduced and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium carbonate of 20.5m 2 of BET specific surface areas / g was compounded by performing churning aging for this calcium-carbonate slurry for one day at the temperature of 50-55 degrees C. Furthermore, after making this finishing agent fully stick to a calcium-carbonate front face by adding 5% to this calcium-carbonate slurry, and strong-agitating to it the sodium stearate which carried out the heat dissolution to calcium-carbonate solid content to 10%, dehydration, desiccation, and the calcium carbonate that carries out disintegration and comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent were compounded.

[0039] The citric-acid water solution of concentration is added 0.1% to a calcium hydroxide 10% to milk of lime of synthetic example 5 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, and it is 15%CO2 of 1500 L/hr per 1kg of calcium hydroxides to this slurry. Gas was introduced and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the chain-like calcium carbonate of 15.3m 2 of BET specific surface areas / g was compounded by performing churning aging for this calcium-carbonate slurry for six days at the temperature of 50-55 degrees C. Furthermore, after making this finishing agent fully stick to a chain-like calcium-carbonate front face by adding 4% to this chain-like calcium-carbonate slurry, and strong-agitating to it the sodium stearate which carried out the heat dissolution to chain-like calcium-carbonate solid content to 10%, dehydration, desiccation, and the chain-like calcium carbonate that carries out disintegration and comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent were compounded. [0040] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 2 except adding the sodium stearate which carried out the heat dissolution 0.2% to chain-like calcium-carbonate solid content for 610% of synthetic examples.

[0041] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 2 except using lauric-acid sodium as a synthetic example 7 organic system finishing agent.

[0042] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 2 except using palmitic-acid sodium as a synthetic example 8 organic system finishing agent.

[0043] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 2 except using 3:2 mixture of the potassium salt of a sodium stearate and resin acid as a synthetic example 9 organic system finishing agent.

[0044] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the

[Table 1]

organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 1 except using the potassium salt of resin acid as a synthetic example 10 organic system finishing agent. [0045] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 2 except using the potassium salt of resin acid as a synthetic example 11 organic system finishing agent. [0046] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 3 except using the potassium salt of resin acid as a synthetic example 12 organic system finishing agent. [0047] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 4 except using the potassium salt of resin acid as a synthetic example 13 organic system finishing agent. [0048] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 5 except using the potassium salt of resin acid as a synthetic example 14 organic system finishing agent. [0049] The chain-like calcium carbonate which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent was compounded like the synthetic example 6 except using the potassium salt of resin acid as a synthetic example 15 organic system finishing agent. [0050] The grain-size property and the organic system finishing agent of a calcium carbonate which come to carry out surface treatment by the organic system finishing agent obtained in the above-mentioned synthetic examples 1-15 are shown in Table 1. The synthetic examples 1-2 and the thing obtained by 7-11 satisfy the requirements for this invention among these surface treatment chain-like calcium carbonates, and the synthetic examples 3-6 and the thing obtained by 12-15 do not satisfy the requirements for this invention. [0051]

		4													
有機系表面処理剤の種類	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ステアリン酸Na	ラウリン酸Na	パルミチン酸Na	ステアリン酸Na+樹脂酸K	樹脂酸K	樹脂酸K	樹脂酸K	樹脂酸K	樹脂酸K	樹脂酸K
(C) (DP1-DP3)/DP2	5.4	8.0	3.8	1.8	3.9	0.8	0.8	0.8	0.8	5.4	0.8	3.8	1.8	3.9	0.8
(B) DP1/DP3	6.6	1.8	5.5	2.4	6.8	1.8	1.8	1.8	1.8	9.9	1.8	5.5	2.4	6.8	1.8
(A) UP2	12. 40	2. 25	25. 40	0.55	14.5	2. 25	2.25	2.25	2.25	12.40	2.25	25. 40	0.55	14.5	2. 25
(e) AS	2.7	2.3	2.3	2.2	2.3	0.04	2.2	2.3	2.1	2.7	2.3	2.3	2.2	2.3	0.04
#S (P)	28.4	46.8	30.5	20. 5	15.3	46.8	46.8	46.8	46.8	28. 4	46.8	30. 5	20.5	15.3	46.8
(c) DS1/DS2	10.0	6.3	12.5	1.0	2.0	6.3	6.3	6.3	6.3	10.0	6.3	12.5	1.0	2.0	6.3
(b) DS2	0.30	0.08	0.80	0.10	1.50	0.08	0.08	0.08	0.08	0.30	0.08	0.80	0.10	1.50	0.08
(a) DS1	3.00	0.50	10.00	0.10	3.00	0.50	0.50	0.50	0.50	3.00	0.50	10.00	0. 10	3.00	0.50
	合成例 1	合成例2	合成例3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例 10	合成例 11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15

[0052] Based on the following combination, the molding resin constituent was prepared using the surface treatment calcium carbonate compounded in the synthetic examples 1-8 of examples 1-4, the example 1 of a comparison - 4 above.

# (Combination)

surface treatment calcium carbonate created in the synthetic examples 1–8 The 20 sections Polypropylene resin the injection molding machine after carrying out the dryblend of the 80 section above—mentioned compound with a Henschel mixer (Kawata Mfg. make) and pelletizing with an extruding press machine (NEXT[ by Kobe Steel, Ltd. ] T–60) — the piece of a dumbbell—creating—the following approach—measurement of tensile strength, flexural strength, and impact strength—and it examined by scratching. However, about the test piece for on–the–strength measurement of a weld line side, it poured in from the two gates and the weld line interface was made in right in the middle. Others were poured in from the one gate. A result is shown in Table 2.

[0053] (Tensile strength, flexural strength, impact strength) Tensile strength is JIS K7113. To

the tension test approach of plastics, flexural strength is JIS K7203. To the bending test approach of a rigid plastic, it is JIS K7111 about impact strength. It carried out respectively according to the Charpy impact test approach of a rigid plastic.

(It scratches and examines) 30mmx80mmx1mm It examined by having scratched the fabricated plastic sheet and having scratched it using the testing machine (made in an Oriental energy machine factory), and the following criteria estimated the condition.

O: it is fitness (a blemish is not attached at all.) very much.

O: fitness (a blemish is hardly attached.)

\*\*: He is a defect (a blemish is attached a little.) a little.

x: Defect (a blemish is attached considerably.) [0054]

[Table 2]

	使用した 表面処理 炭酸カル シウム	通常部分 の引張 強度 (N/mm²)	ウエルドラ イン界面の 引張強度 (N/mm²)	通常部分の 曲げ強度 (N/mm³)	ウエルドラ イン界面の 曲げ強度 (N/mm <sup>8</sup> )	衝擊強度 (N·cm/cm²)	引っ掻き 試験
実施例 1	合成例 1	30. 5	26. 5	44. 0	38. 6	34. 5	0
実施例2	合成例 2	35. 5	31. 2	49. 2	43. 3	39. 2	0
比較例1	合成例3	25. 4	21. 1	29. 8	24. 4	21. 8	×
比較例2	合成例 4	34. 5	22.5	45. 6	26. 4	30. 8	0
比較例3	合成例 5	27. 8	18. 2	34. 5	20.7	22. 5	×
比較例4	合成例 6	28.8	19. 2	36. 8	22. 5	24. 6	Δ
実施例3	合成例7	34. 6	30. 6	47.5	44. 3	37. 8	0
実施例 4	合成例 8	34. 4	30. 2	46. 8	42. 8	38. 0	0

[0055] The molding resin constituent which blends the surface treatment chain-like calcium carbonate of this invention, and becomes understands it not only excelling in flexural strength and impact strength, but excelling also in on-the-strength fall prevention of a weld line side, and excelling in adhesive strength with a pasted up object from this so that clearly from the above result.

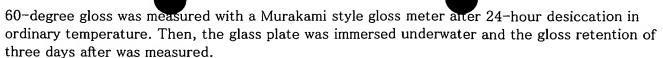
[0056] Based on the following combination, the coating resin constituent was prepared using the surface treatment calcium carbonate compounded in the synthetic examples 1-8 of examples 5-8, the example 5 of a comparison - 8 above.

(Combination)

Surface treatment calcium carbonate created in the synthetic examples 1-8 The 58 sections Whiting [the trade name by super SSS:Maruo Calcium Co., Ltd.] The 33 sections Alkyd resin [Trade name by BEKKOZORU P-470-70:Dainippon Ink & Chemicals, Inc.]

250 Section Titanium oxide [the trade name by TIPAQUE R-820:Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.] The 120 sections A mineral spirit The 70 sections A dryer The 14 sections A leather-covered inhibitor The 1.5 sections Glass bead After distributing the 350 section above-mentioned compound with SG mill until it became 20 microns or less with the fineness gage, the glass bead was removed, the coating resin constituent was created, and the following approach measured and estimated various properties. A result is shown in Table 3.

[0057] (Gloss, gloss after a waterproof trial, gloss retention) Each coating resin constituent was used for the glass plate, the 100-micron applicator was applied to it for it at one side, and



[0058] (Dripping nature) It put so that dilution adjustment may be carried out using a mineral spirit so that a KU value may be set to 80 in each coating resin constituent, and it might apply to all the black measurement form using a 250,200,150,100-micron applicator and a spreading side might become perpendicular immediately after spreading, and it was left in ordinary temperature for 24 hours, and the following criteria estimated the condition of the dripping.

- O: fitness (there is no dripping \*\*\*\*.)
- \*\*: He is a defect (it is hanging down a little.) a little.
- x: Defect (dripping \*\*\*\*\*.)

[0059] (A paint film scratches and it examines) The 1000-micron applicator was used for the glass plate, and it applied to one side, and examined by having scratched each coating resin constituent after one-week desiccation in ordinary temperature, and having scratched it using the testing machine (Oriental energy machine factory company make), and the following criteria estimated the condition.

- O: it is fitness (a blemish is not attached at all.) very much.
- O: fitness (a blemish is hardly attached.)
- \*\*: He is a defect (a blemish is attached a little.) a little.
- x: Defect (a blemish is attached considerably.) [0060]

# [Table 3]

	使用した表面処理	60° 初期光沢	耐水性 試験後の	光沢保持率		夕し	/性		塗 膜 の
	炭酸カル	1777760	60° 光沢	%	250	200	150	100	試験
	シウム				μm	μm	μm	μm	
実施例 5	合成例 l	89. 4	86. 2	96. 4	0	0	0	0	0
実施例 6	合成例 2	92. 4	90. 6	98. 1	0	0	0	0	0
比較例5	合成例 3	85. 2	71. 4	83. 8	×	×	Δ	0	×
比較例 6	合成例 4	93. 5	84. 6	90.4	0	0	0	0	0
比較例7	合成例 5	88. 6	80. 8	91. 2	Δ	0	0	0	×
比較例8	合成例 6	90. 8	78. 6	86. 6	×	×	×	Δ	Δ
実施例7	合成例7	92. 2	89. 4	97.0	0	0	0	0	0
実施例8	合成例 8	92. 1	89. 8	97. 5	0	0	0	0	0

[0061] It has high thixotropy, and excels in the gloss retention after a waterproof trial, and the fact that the coating resin constituent which blends the surface treatment chain-like calcium carbonate of this invention, and becomes is excellent in \*\* dripping nature shows that it is what has high endurance and firm paint film reinforcement from this so that above clearly from a result.

[0062] Based on the following combination, the hardening resin constituent was prepared using the surface treatment calcium carbonate compounded in the synthetic examples 1-8 of examples 9-13, the example 9 of a comparison - 12 above.

(Combination)

Base material Surface treatment calcium carbonate created in the synthetic examples 1-8 The

700 sections Resin [the trade name by MS polymer S810:Kaneka Co., Ltd.] The 500 sections DOP The 295 sections Whiting [the trade name by super SSS:Maruo Calcium Co., Ltd.] Section [ 150 / ] Amino Silane The five sections Curing agent Colloid calcium carbonate [The trade name by cull fine 200M:Maruo Calcium Co., Ltd.] The 20 sections Octylic acid tin The six sections Lauryl amine The one section DOP The 11 sections Whiting [the trade name by super SSS:Maruo Calcium Co., Ltd.]

Each compound of 28 section base material and a curing agent was fully kneaded until the grain was lost with the 51. omnipotent mixing agitator [the Dalton Corp. make], and the base material and the curing agent were created.

[0063] (Viscosity and thixotropy) The viscosity of 1rpm and 10rpm was measured for the base material viscosity of the hardening resin constituent prepared based on said combination using BS mold viscometer, and "1rpm viscosity / 10rpm viscosity" was displayed as thixotropy. A result is shown in Table 4.

[0064] Base material: (Slip sex test) Use the phi15mm semicircle beat version for the tin plate which fully polished and was fully finished after degassing mixing by curing agent =10:1, lengthen in die length of 50mm, and leave 50 degrees C in the condition of having put perpendicularly for 24 hours. A slip value shall be expressed with the distance (mm) to the tip which shifted and fell from the base of the sample applied first. A result is shown in Table 4.

[0065] Base material: (H mold tensile strength and elongation trial) It is fully after degassing mixing and JIS A5757 at curing agent =10:1. It evaluated by creating H mold based on 6.11 tensile stress and an elongation trial. A result is shown in Table 5.

[0066] (Adhesive trial) In the above-mentioned H mold test for tensile strength, the following criteria estimated the adhesive property. A result is shown in Table 5.

O: fitness (ingredient destruction is carried out.)

\*\*: He is a defect (although ingredient destruction is carried out, interfacial peeling is accepted in part.) a little.

x: Defect (interfacial peeling is carried out.)

[0067] (After [ the flattery sex test ] H mold tension test) In the above-mentioned H mold test for tensile strength, after fixing a hardened material for one week in the condition of having lengthened 50%, the flattery nature to a sealing material's joint was evaluated by measuring H mold tensile strength (residual stress) similarly, and evaluating an adhesive property. A result is shown in Table 5.

[0068]

[Table 4]

	<b>"</b>				
	使用した表面処理		スリップ性		
	炭酸カルシウム	lrpm (Pa·s)	10rpm (Pa·s)	チキソ性 (-)	(m)
実施例 9	合成例 1	5920	844	7. 01	1. 2
実施例10	合成例 2	7840	1050	7. 47	0.8
比較例9	合成例3	3820	580	6. 58	12.8
比較例10	合成例 4	2420	410	5. 90	8. 2
比較例 1 1	合成例 5	2030	360	5. 63	9.0
比較例12	合成例 6	6400	1260	5. 08	14.4
実施例11	合成例 7	6840	940	7. 28	2. 2
実施例12	合成例8	7420	1020	7. 27	1.8
実施例13	合成例 9	6200	880	7.04	0.6

# [0069]

# [Table 5]

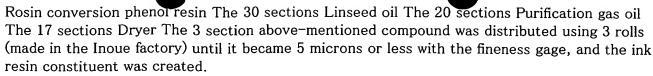
	使用した表面処理		追従性試験後				
	炭酸カル シウム	50%伸び時 の引張強度 (N/mm <sup>2</sup> )	破断時の 引張強度 (N/mm²)	伸び (%)	接着性	破断時の 引張強度 (N/nm <sup>*</sup> )	接着性
実施例 9	合成例 1	0. 22	1. 21	870	0	0. 87	0
実施例10	合成例 2	0.18	1. 38	920	0	1. 02	0
比较例 9	合成例3	0. 24	0. 82	660	Δ	0. 38	×
比較例10	合成例4	0. 26	1. 02	780	0	0. 62	Δ
比較例11	合成例 5	0. 28	0. 90	700	0	0. 52	Δ
<b>比較例12</b>	合成例 6	0.44	0. 84	400	×	0. 38	×
実施例11	合成例7	0. 17	1. 32	930	0	0. 90	0
実施例12	合成例8	0. 18	1. 34	910	0	0. 94	0
実施例13	合成例 9	0. 20	1. 28	900	0	0. 96	0

[0070] Breaking strength is not only high, but as for the sealant which blends the surface treatment chain-like calcium carbonate of this invention, and becomes, and the hardening resin constituent represented by adhesives, slip characteristics are clearly improved so that clearly from the above result. This shows that excel in adhesive strength with adherend and the effectiveness is maintained after the flattery sex test.

[0071] Based on the following combination, the hardening resin constituent was prepared using the surface treatment calcium carbonate compounded in the synthetic examples 10-15 of examples 14-15, the example 13 of a comparison - 16 above.

(Combination)

The surface treatment calcium carbonate created in the synthetic examples 1-8 The 30 sections



[0072] (Viscosity and thixotropy) The viscosity of 1rpm and 10rpm was measured for the above-mentioned ink resin constituent using BS mold viscometer, and "1rpm viscosity / 10rpm viscosity" was displayed as thixotropy. A result is shown in Table 6.

[0073] (Transparency) The above-mentioned ink resin constituent was used for the glass plate, the 25-micron applicator was applied to it for it at one side, and 550-micrometer light transmittance was measured after 24-hour desiccation using the photoelectric spectrophotometer (Shimadzu make) in ordinary temperature. A result is shown in Table 6.

[0074] (Gloss) The ink resin constituent was applied like the case of the above-mentioned transparency, and 60-degree gloss was measured with a Murakami style gloss meter after 24-hour desiccation in ordinary temperature. A result is shown in Table 6.

[0075] (Abrasion resistance) The 25-micron applicator was used for all black measurement forms, and was applied to them at one side, and ordinary temperature estimated the above-mentioned ink resin constituent on the following criteria after 24-hour desiccation using S wearing-of-die testing machine (SAZARANDORABOTESUTA) based on the abrasion resistant test of JISK5701.

A result is shown in Table 7.

O: fitness (it does not wear out.)

\*\*: He is a defect (it wears out a little.) a little.

x: Defect (it wears out considerably.)

[0076] (Adhesive property) The Scotch tape (Scotch tape CT 405 by Nichiban Co., Ltd. A-18) was stuck on the paint film front face after spreading desiccation like the above, this was torn off quickly, and the following criteria estimated the desquamative state of ink.

O: it is fitness (it does not exfoliate at all.) very much.

O: fitness (it hardly exfoliates.)

\*\*: He is a defect (it exfoliates a little.) a little.

x: Defect (it exfoliates considerably.)

[0077] (\*\*\*\*\*\*\*-proof) Like the above, after spreading desiccation, it examined by having scratched and having scratched using the testing machine (made in an Oriental energy machine factory), and the following criteria estimated the condition.

O: it is fitness (a blemish is not attached at all.) very much.

O: fitness (a blemish is hardly attached.)

\*\*: He is a defect (a blemish is attached a little.) a little.

x: Defect (a blemish is attached considerably.)

[0078]

[Table 6]

	*					
	使用した表面処理		基材粘度		透明性	60° 光沢
	炭酸カルシウム	lrpm (Pa·s)	10rpn (Pa•s)	チキソ性 (-)	ALVICE	
実施例 1 4 実施例 1 5 比較例 1 3 比較例 1 4 比較例 1 5 比較例 1 6	合成例 1 0 合成例 1 1 合成例 1 2 合成例 1 3 合成例 1 4 合成例 1 5	1530 1780 1040 1120 860	470 520 420 390 330 440	3. 26 3. 42 2. 48 2. 87 2. 61 2. 36	94. 2 96. 4 82. 8 90. 5 85. 6 91. 3	91. 2 93. 8 86. 5 90. 0 88. 1 90. 2

[0079] [Table 7]

	使用した表面処理  炭酸カルシウム	耐摩耗性	接着性	耐引っ掻き性
実施例14	合成例 1 0	0	0	0
実施例15	合成例 1 1	0	0	0
比較例13	合成例 1 2	×	×	×
比較例14	合成例 1 3	Δ	Δ	0
比較例15	合成例 1 4	0	0	©
比較例16	合成例 1 5	0	0	0

[0080] It not only excels in viscosity and the thixotropy grant effectiveness, but it understands the ink resin constituent which blends the surface-preparation chain-like calcium carbonate of this invention, and becomes that gloss and transparency are high so that clearly from the above result. Moreover, it turns out [ which are excellent in abrasion resistance and \*\*\*\*\*\*\*-proof, and is excellent in high paint film reinforcement ] that it gets down and is excelled also in the adhesive property with adherend.

[0081]

[Effect of the Invention] It is possible as above-stated for the chain-like calcium carbonate which has the specific particle shape which comes to carry out surface treatment of the organic system finishing agent to raise the adhesive strength of this resin constituent and adherend, when it blends with resin, and to form a tough paint film. When the surface treatment chain-like calcium carbonate of this invention is blended with the hardening mold resin represented by a sealant and adhesives The resin constituent which has outstanding viscosity and thixotropy, slip characteristics-proof, and joint flattery nature For example, when the resin constituent which has high gloss and the outstanding \*\* dripping nature, and high paint film reinforcement when it blends with a coating and ink is used for molding resin, it is set. The resin constituent which prevents the fall of a weld line side on the strength, and has the outstanding impact strength can be offered.

[Translation done.]



.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.